35.C14183

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re	Application of:)				
MITSUAKI AMEMIYA		:	Examiner:		N.Y.A.	
)	Group	Art	Unit:	1788
Applio	cation No.: 09/487,718)	-			
Filed	: January 19, 2000	:)				
For:	APPARATUS AND PROCESS FOR PRODUCING CRYSTAL ARTICLE, AND THERMOCOUPLE	; ; E)				
	USED THEREIN	:	April	25,	2000	

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicant hereby claims priority under the International Convention and all rights to which he is entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following.

Japanese Priority Applications:

11-012506 filed on January 20, 1999

11-012507 filed on January 20, 1999.

Certified copies of the priority documents are enclosed.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicant

Registration No.

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO 30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 77987 v 1

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1999年 1月20日

出 願 番 号 Application Number:

平成11年特許顯第012507号

出 顧 人
Applicant (s):

キヤノン株式会社



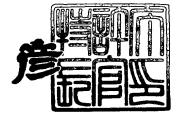
RECEIVED

APR 28 2000
TC 1700 MAIL ROOM

2000年 2月14日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Patent Office

近 藤 隆



【書類名】

特許願

【整理番号】

3749040

【提出日】

平成11年 1月20日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G02B 1/00

C03C 3/00

【発明の名称】

結晶作製装置、温度測定装置及び熱電対のフィードスル

_

【請求項の数】

20

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【氏名】

雨宮 光陽

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

【代表者】

御手洗 冨士夫

【代理人】

【識別番号】

100088096

【弁理士】

【氏名又は名称】

福森 久夫

【電話番号】

03-3261-0690

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

007467

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9703882

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶作製装置、温度測定装置及び熱電対のフィードスルー【特許請求の範囲】

【請求項1】 るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置において、 前記結晶の成長方向に対して垂直な方向の温度を複数箇所測定する測定手段と

前記測定手段による温度の測定結果を基に、るつぼの中心にいくにつれて温度 が低くなるように、前記結晶炉を制御する手段と、

を具備したことを特徴とする結晶作製装置。

【請求項2】 前記結晶炉を制御する手段が、前記るつぼの引き下げ速度を 制御する手段であることを特徴とする請求項1に記載の結晶作製装置。

【請求項3】 前記結晶炉を制御する手段が、前記るつばを支えるるつば支持棒の温度調整機構を制御する手段であることを特徴とする請求項1に記載の結晶作製装置。

【請求項4】 前記結晶炉を制御する手段が、前記ヒーターの温度調整機構を制御する手段であることを特徴とする請求項1に記載の結晶作製装置。

【請求項5】 前記るつぼで製造される結晶材料はフッ化カルシウムであり、前記るつぼの温度を測定する計測手段として熱電対を用い、該熱電対のシース材料がTaからなることを特徴とする請求項1に記載の結晶作製装置。

【請求項6】 前記るつぼで製造される結晶材料はフッ化カルシウムであり、前記るつぼの温度を測定する計測手段として熱電対を用い、該熱電対の保護管が純度99%以上のA1₂O₃からなることを特徴とする請求項1に記載の結晶作製装置。

【請求項7】 前記保護管の周囲に、該保護管を被覆するようにA1₂O₃を主成分とする繊維からなる編線を設けたことを特徴とする請求項6に記載の結晶作製装置。

【請求項8】 前記計測手段による温度の測定結果から得られる上に凸の温度分布の程度が、結晶成長の開始時点と前記るつぼの底全体で結晶成長が行われ

ている時点とで異なるように、前記結晶炉の温度制御する手段を設けたことを特 徴とする請求項1に記載の結晶作製装置。

【請求項9】 移動物体の温度を熱電対を用いて測定する温度測定装置であって、前記熱電対の素線とリード線とを接続する接続部及び該リード線の設置点における温度が500℃以下となるように該接続部及び該リード線を設ける、又は、該設置点における温度を500℃以下とする手段を備えたことを特徴とする温度測定装置。

【請求項10】 前記移動物体はるつぼであることを特徴とする請求項9に 記載の温度測定装置。

【請求項11】 前記るつぼはフッ化カルシウム製造用のるつぼであることを特徴とする請求項10に記載の温度測定装置。

【請求項12】 前記熱電対の素線とリード線とを接続する接続部及び該リード線が、該熱電対を収納するフランジ内に設けられ、該フランジは温度が50 0℃以下の部材に取り付けられていることを特徴とする請求項9に記載の温度測定装置。

【請求項13】 前記熱電対の素線とリード線とを接続する接続部が、前記 移動物体を支える支持手段の内部に設けられいることを特徴とする請求項9に記載の温度測定装置。

【請求項14】 前記移動物体は減圧可能なチャンバ内に配置され、該チャンバには該チャンバ内を減圧するための真空ポンプが接続される排気ポートが設けてあり、前記熱電対の素線とリード線とを接続する接続部と該リード線は該排気ポート内に位置し、該接続部と該移動物体との間には遮蔽体を設けたことを特徴とする請求項9に記載の温度測定装置。

【請求項15】 内部を真空としたチャンバ中に配置された移動物体の温度を熱電対を用いて測定する温度測定装置であって、該熱電対を該チャンバから取り出すためのフランジを該移動物体と共に移動させる手段を備えたことを特徴とする温度測定装置。

【請求項16】 前記移動物体はるつぼであることを特徴とする請求項15 に記載の温度測定装置。

【請求項17】 前記るつぼはフッ化カルシウム製造用のるつぼであることを特徴とする請求項16に記載の温度測定装置。

【請求項18】 内部を真空としたチャンバ内から熱電対を取り出すために 用いる熱電対のフィードスルーにおいて、

絶縁物質からなる円筒の軸方向に貫通穴を設け、前記熱電対の素線又は補償導線を該貫通穴に通し該貫通穴の周囲を絶縁性の接着剤で固め、該円筒と該円筒を設置する前記チャンバのプレートとの間に〇リングを設けて該チャンバ内の真空を封じることを特徴とする熱電対のフィードスルー。

【請求項19】 前記円筒に通す熱電対の素線が1本又は1対であることを 特徴とする請求項18に記載の熱電対のフィードスルー。

【請求項20】 前記円筒が取り付けられる前記チャンバのフランジ面を、 重力に対して垂直方向もしくは該垂直方向から重力方向に傾けて配置することを 特徴とする請求項18に記載の熱電対のフィードスルー。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、結晶作製装置、温度測定装置及び熱電対のフィードスルーに係る。より詳細には、結晶の成長方向に対して垂直な方向の温度分布が、前記結晶の成長方向に凸形状となるように制御可能な、結晶作製装置、温度測定装置及び熱電対のフィードスルーに関する。本発明は、屈折率の均質性に優れた大口径単結晶光学材を製造する際に好適に用いられる。特に、1500℃以上でかつ、カーボンや亜鉛等からなる導電性の粉塵やHF等の腐食性ガス雰囲気において、移動する物体へ熱電対を取り付ける場合に利用される。

[0002]

【従来の技術】

本発明は上記技術分野の中でも主に半導体焼き付け装置の光学系用、単結晶光学材の作製装置及び作製方法に関するものである。近年、半導体焼き付け装置に高解像力が要求されるにつれてKr-F線(248nm)、Ar-F線(193nm)等より波長の短いエキシマレーザーの使用が求められつつある。これに伴

い、これらの波長に対して高透過率かつ低分散であるC a F 2 の結晶である蛍石が注目されている。また、高解像力を達成するために、蛍石にも大口径の単結晶が光学材として要求されるようになっている。

[0003]

従来、蛍石等の単結晶光学材は、るつば降下法(ブリッジマン法)で製造されている。その典型的な製造装置としては、例えば米国特許2,214,976号明細書に開示された図7に示す構造の装置が挙げられる。

[0004]

図7の装置では、上下に2つのヒーターが設けられておりそれぞれ独立に制御 される。そして、熱電対41はヒーター1aの上部に設けられその温度が一定と なるようにヒーターの入力が制御されていた。

[0005]

図7の装置は、チャンバ14とチャンバ内壁に取り付けられた断熱材32、さらにその内側に配置されたグラファイト製のヒーター1a、1bを備えている。チャンバ14を突き抜ける形でるつぼ支持棒7が設置され、るつぼ3を支えている。最初、蛍石の原料4であるCaF2はるつぼ3に入れられ、ヒーター1aで囲まれた場所に設置される。るつぼ3はヒーター1aと2aから加えられる熱により原料4の融点(例えば蛍石では約1360℃)を越える温度まで加熱され溶融される。そのときのヒーター温度分布を図8に示す。図8において縦軸はチャンバ内の位置、横軸はヒーターの温度を示す。図8から分かるように、図7の装置はヒーター1aの下方の端部で急激に温度が減少するような構造を有しており、その近辺で結晶の凝固点がくるように更には適当な温度勾配をもつようにヒーター1aと2aの投入電力が調整されている。

[0006]

図7の装置を構成するチャンバ14内は真空ポンプ(不図示)により10⁻⁵~10⁻⁶Torr程度の真空に保たれている。るつぼ3を約数mm/時の低速で降下させる(回転を伴う場合もある)ことによってるつぼ3の中で結晶成長が行われる。るつぼ3は徐々にヒーター1aから抜けだし、るつぼ3の下方から冷却が行われる。結晶化は温度の低い底部から始められ、固相と液相の境界である結晶

の成長点の固液界面が融液の最上部に達した時に終了する。

[0007]

次に、単結晶を得るための結晶炉の温度条件を結晶成長方向(垂直方向)と面内の温度分布に分けて説明する。

[0008]

るつぼが静止し新たな結晶成長が行われていない場合には、結晶成長方向(垂直方向)の温度勾配は図10(a)のようになっている。図10(a)において横軸は高さ、縦軸は温度であり、点線M-Pは融点を、点線L-Sは固液界面を示す。るつぼが下降し、結晶成長が行われる場合を考える。融解温度線の移動速度が固相の析出速度より速い場合の温度分布は図9(b)のようになり、液相内に点線M-Pより低い温度領域(厚さd:図中の斜線部)が存在する。この領域は過冷却状態で不安定な状態である。そのため通常の固液界面近傍の液相より多くの結晶核が析出しその方位は任意となり、それまでの固相の結晶方位と異なる方位をもつ寄生結晶(stray crystal)が成長することになる。この過冷却領域は結晶の成長速度とるつぼ内部の等温温度曲線の移動速度とのバランスが崩れるときに発生する。そして、この状態が最も生じ易いのが、結晶成長の開始時点である。

[0009]

上記構成の装置からなる結晶炉を用い直径の大きな単結晶を作製しようとすると、結晶成長中のるつぼの中心と周辺では温度が異なるので、得られた結晶に屈折率の不均一性が生じやすい。そのため、良好な単結晶を得るためには、るつぼ内の温度分布を均一にすると共に、単結晶成長方向と垂直な面内の温度分布を上に凸の等温温度線とすることが望ましい。これは次のように説明されている。

[0010]

(1) るつぼの中心の一点から結晶成長が開始されるるつぼの底全体に結晶が成長するまでは、るつぼの角のような他の箇所から結晶が成長しないように凸の 等温温度線にする必要がある。上に凸の温度分布がわずかに崩れても、中心を種 結晶としない結晶成長が始まり多結晶ができることになり避けなければならない

[0011]

るつぼの底をわずかに円錐形にしたものがあり上に凸の温度分布がわずかに崩れても、多結晶にならないようにるつぼの下部を円錐形にした構造のるつぼがある。しかし、円錐形の半頂角を大きくすると、るつぼの構造が大きくなったり、るつばの断面積が変化することによる潜熱による発熱量、冷却棒からの放熱量が変化し、内部の温度分布に影響を与えるという問題があり、円錐形のるつぼでも適切な凸の温度分布をつくる必要がある。

[0012]

(2)また、るつぼの底全体に中心を種結晶とする成長が始まった後も、僅かに上に凸の等温温度線が望ましい。何故ならば、僅かに上に凸の等温温度線では、図11(a)に示すように液相と固相の界面である固液界面が上に凸になる。そのため、壁面で生じた寄生結晶(stray crystal)が、界面の法線方向に成長しようとしてるつぼの側壁で阻止される。これに対して、等温温度線が下に凸の温度分布では、図11(b)のようにるつぼ壁や固液界面に生じた寄生結晶がるつばの中心に向かって成長するので消滅しないため、良好な単結晶の成長は望めない。上に凸の温度曲線を作るため、従来は、例えば米国特許2,214,976号明細書に開示されるように、支持棒に冷却水を流し中心の温度を下げると同時に中心の温度を支持棒に熱電対を配置し測定するなどの構造が加えられていた。

[0013]

しかし、るつぼ面内に温度分布がある状態で結晶成長が行われると、得られた結晶に内部応力が必ず生じてしまう。さらに、等温温度線が上に凸なる程度が大きすぎると、早く凝固した部分は収縮に伴って滑りを誘起し結晶の内部で転移が導入されるので、均一な結晶ができなかった。目的とする結晶の口径があまり大きくなく、従来のように結晶の成長方向と垂直である面の口径が数10mm程度の場合には、結晶の直径方向に温度分布があってもそれほど大きく無かったので、結晶成長後に残っている熱応力も小さかった。ところが、口径が数100mmである結晶を作製しようとすると、るつぼの中心と周辺では結晶成長中の温度が異なるので、得られた結晶に屈折率の不均一性が生じるという問題が顕在化してきた。また、温度分布によっては結晶に亀裂が生じる場合もあった。

[0014]

そこで、屈折率の均一な単結晶を作製するために、るつぼの等温線を平坦化を 図るために考案されたものが、図9に示すディスク型と呼ばれるるつぼである。 図9のるつぼ3は熱伝導の良いディスク5と呼ばれる複数の板で仕切られており 、ディスク5は中央に数mmの小孔が開けられた構造を成している。ディスク5 の熱伝導が良いので、図7に示したブロック型るつぼに比べてCaF2の温度は 平坦化し、しいては固液界面が平らになる。このような構造からなるディスク型 のるつぼを備えた装置でも、ブロック型と同様にるつぼが徐々に引き下げられ結 晶化が行われる。ディスク型のるつぼは、下方のるつぼのディスク5の中心の小 孔で凝固した結晶が順次上のるつぼの種結晶となる点でブロック型のるつぼと異 なるが、他の点ではブロック型のるつぼと同様である。るつぼが徐々に引き下げ られ、全てのディスク5間のCaF₂の結晶化が行われ固液界面が融液の最上部 に達した時に終了する。従って、ディスク型の炉では、るつぼ内で平坦な等温線 を形成しやすくなった。その反面、るつばの底を円錐形にすると結晶の厚さを十 分とることができず、るつぼの底が平坦に近い構造に成らざるをえなかった。そ のため、上に凸の温度分布がわずか崩れても、得られる結晶が多結晶化しやすい 傾向にあった。

[0015]

上述したとおり、るつば内で上に凸の温度分布を達成すれば屈折率の均一な大口径の単結晶を作製できるが、そのためには以下に示す技術的課題を解決する必要があった。

[0016]

(1) 温度分布の測定と温度制御の問題

前述のように、大口径のるつぼでは、厳密な温度分布が管理されている必要があったにも関わらず、るつぼの中心の温度しか測定できず、適切な程度の上に凸の温度分布を達成することができなかった。さらに、ブリッジマン法による結晶の作製では、形成中の結晶や融液がるつぼの中にあるために、結晶成長の開始時点等の情報を結晶成長中に得ることができず、形成後の結晶をみて結晶成長状態を判断するしか方法が無かった。そのため、過冷却状態が発生しても分からず、

得られた結晶が多結晶となる問題があった。

[0017]

(2) 温度測定方法の問題

従来、温度の測定方法としては、放射温度計又は熱電対を用いる方法が利用されてきた。放射温度計を用いる場合は、チャンバ壁に覗き窓等により内部のスペクトルを取り出す必要があるが、窓等の汚れが測定誤差になる他、るつぼの複数の温度を測定するのが困難なため、熱電対を用いる方が好ましい。

[0018]

しかしながら、炉内、特にるつぼに熱電対を配置しようとしても、 CaF_2 結晶炉の内部は1500 C以上あり、かつカーボンや亜鉛等からなる導電性の粉塵やHF等の腐食性ガス雰囲気であり、次の $a\sim c$ に示す問題があった。

[0019]

a. 熱電対のシース管がHFガスに腐食されたり、カーボンとの反応で測定に耐えられる熱電対がなかった。更に雰囲気ガスに耐えられる保護管を熱電対の周囲に設けても、熱電対を曲げて設置して使用する場合、複数の保護管を連結して連結部で屈曲させる必要がある。ところが、この連結部では熱電対素線が露出してしまうために、露出した素線が、雰囲気ガスに曝され損傷を受けたり、または、カーボンの粉塵が付着して2本の素線が短絡したりすることがあった。何れにしても、正確な温度を測定するのは困難な状況にあった。

[0020]

b. るつぼ等からなる移動する物体に熱電対を取り付ける場合、移動に伴う熱電対のたわみが生じ、シース熱電対が曲がり、シース材が伸縮に耐えられず、座屈したり亀裂が入る可能性があった。

[0021]

c. るつぼの温度変化を測定するには、高い測定精度が要求される。特にるつぼやヒーター等炉材が設置されたチャンバ内が真空に保たれた状況で、温度測定に熱電対を使用する場合には、チャンバから熱電対を取り出すフィードスルーで、温度測定誤差が生じやすい。これは、チャンバ内は真空に保たれているために、室温に連動してチャンバ内の温度は変動しないからである。そのため、真空装

置内(チャンバ内)と外気(チャンバ外)との間で温度差が生じ、ここで生じた 熱起電圧が熱電対の測定に影響を与えるという問題があった。

[0022]

そこで、従来は、熱電対の素線をチャンバの外へ取り出すときには、図13のように、熱電対の素線または補償導線のようなリード線24を予め真空漏れが無いように固定したA12O3のようなセラミックやガラスの絶縁物45を金属フレーム48に固定したフランジを作製して、用いていた。そのため、後から熱電対の種類を変えることはできなかった。さらに、カーボン粉塵が存在する雰囲気では、フランジ面にカーボン粉塵が付着し素線間が短絡し測定誤差が生じるという不具合があった。

[0023]

また、シース熱電対をシース部で取り外す場合、図14のように、金属管46を予め真空漏れが無いように固定したA1₂O₃のようなセラミックやガラスの絶縁物45を金属フレーム48に固定したフランジを使用する場合もあった。この場合、金属管46にリード線を通し、金属管46とリード線の間及び未使用の金属管46を半田47で封じて用いていた。しかし、半田47を用いるとチャンバ内外の温度差により測定誤差が生じる。半田の代わりに接着剤を用いることもあったが、一度熱電対を通したら熱電対が不要になった場合でも、取り外すことが困難である他、金属管と熱電対素線の間の絶縁が破れたら接触電位が生じ測定誤差となる可能性が常にあった。

[0024]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点を鑑みて為されたものであり、結晶成長方向と垂直な面内の温度分布が上に凸の等温温度線となるように制御できる、結晶作製装置、温度測定装置及び熱電対のフィードスルーを提供することである。

[0025]

【課題を解決するための手段】

本発明に係る結晶作製装置は、るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装

置において、前記結晶の成長方向に対して垂直な方向の温度を複数箇所測定する 測定手段と、前記測定手段による温度の測定結果を基に、るつばの中心にいくに つれて温度が低くなるように、前記結晶炉を制御する手段と、を具備したことを 特徴とする。

[0026]

本発明に係る第一の温度測定装置は、移動物体の温度を熱電対を用いて測定する温度測定装置であって、前記熱電対の素線とリード線とを接続する接続部及び該リード線の設置点における温度が500℃以下となるように該接続部及び該リード線を設ける、又は、該設置点における温度を500℃以下とする手段を備えたことを特徴とする。

[0027]

本発明に係る第二の温度測定装置は、内部を真空としたチャンバ中に配置された移動物体の温度を熱電対を用いて測定する温度測定装置であって、該熱電対を 該チャンバから取り出すためのフランジを該移動物体と共に移動させる手段を備 えたことを特徴とする。

[0028]

本発明に係る熱電対のフィードスルーは、内部を真空としたチャンバ内から熱電対を取り出すために用いる熱電対のフィードスルーにおいて、絶縁物質からなる円筒の軸方向に貫通穴を設け、前記熱電対の素線又は補償導線を該貫通穴に通し該貫通穴の周囲を絶縁性の接着剤で固め、該円筒と該円筒を設置する前記チャンバのプレートとの間にOリングを設けて該チャンバ内の真空を封じることを特徴とする。

[0029]

【発明の実施の形態】

以下では、本発明に係る結晶作製装置、温度測定装置及び熱電対のフィードスルーついて、図面を参照して述べる。

[0030]

本発明は、前述の結晶成長方向と垂直な面内の温度分布が上に凸の等温温度線となるように制御するという目的のために、高い精度の温度測定を可能とするも

のである。上述した各問題点ごとに詳細に説明する。

[0031]

(1) 温度分布の測定と温度制御の問題

本発明に係る結晶作製装置は、結晶の成長方向に対して垂直な方向の温度を複数箇所測定する測定手段として例えばるつぼの面内方向に複数の熱電対を配置し、前記測定手段による温度の測定結果を基に、るつぼの中心にいくにつれて温度が低くなるように、前記結晶炉を制御する手段として、面内での温度分布が上に凸の温度分布でかつ所望の値となるように、例えば冷却水とヒーターを用い、これらの入力を制御するものである。

[0032]

結晶成長開始時点からるつば底全体に結晶成長が始まるまでは、上に凸の温度分布を保ち、るつば底全体で結晶成長が始まった後は、上に凸の温度分布の程度を綴く、平坦な温度分布に近づけるように制御することで、常にるつばの中心の一点から結晶成長が開始されるとともに、るつばの中心と周辺の温度差を小さく保つことが可能となるので、内部応力の小さな均一な結晶が得られる。さらに、測定データから得られた結晶成長状態をもとにして、過冷却が生じないように結晶成長速度とるつばの引き下げ速度が一致するように引き下げ速度を決定し制御する方法である。

[0033]

このような制御をするためには、結晶成長開始とるつば底全体で結晶成長が開始された時刻を知る必要があり、これを図15(a)を用いて説明する。

[0034]

図15は、るつぼの温度変化を示すグラフである。図15 (a)は、るつぼの温度から潜熱による温度変化 Δ Tを導く方法を示すグラフであり、縦軸はるつぼの温度、横軸は時間である。るつぼは時刻 t_0 で下降を始めるとする。るつぼは、時間の経過とともに低温領域である下方へ降下していくので、結晶成長と無関係に温度は下がっていく。これが、時刻 t_0 から時刻 t_1 である。もし、結晶成長が生じないとするとそのまま温度は降下し破線の曲線を描くはずである。

[0035]

しかし、実際にはるつぼの温度を示す温度曲線は図15(a)の実線の曲線をとることが分かった。この曲線はいくつかの変極点をもち、この変極点が結晶成長に対応する時刻であった。具体的には、時刻 t_1 で結晶成長が始まり、そして時刻 t_4 で結晶成長が終了することが分かった。さらに、時刻 t_1 でるつぼ中心の1点から結晶成長が始まり、時刻 t_2 でるつぼの面内全体に結晶成長が広がり、時刻 t_3 で固液界面の一部が結晶成長を終了し時刻 t_4 で完全に結晶成長が終了すると考えられる。

[0036]

ディスク型と呼ばれるるつぼでは、ディスクで結晶成長が停止し、さらにるつぼが降下すると再び結晶成長が開始されるので、前述の温度変化が複数回繰り返されることになる。これを図で示すと図15(b)となる。時刻 $t_{11}\sim t_{14}$ が一段目のるつぼの結晶成長に対応し、時刻 $t_{21}\sim t_{24}$ が二段目のるつぼの結晶成長に対応する。

[0037]

(2)温度測定方法の問題

詳細な説明に入る前に一般的な熱電対の構成について説明する。熱電対は、図 16に示すように材質の異なる2本の素線20a, bの端を溶接し、他端を電圧計に接続して使用する。測定される電圧は素線20a, bの両端の温度T₁とT₂で決定される。

[0038]

しかし、測定雰囲気のガスによる素線の腐食や素線間の短絡を避けるために、図17に示すようなシース熱電対が用いられることがある。これは、内部にベリリアや酸化ハフニウム等の絶縁材料を内部に充填したシース管22の内部に2本の素線20aと20bを通し、シース管22の端部に接続部23が設けられ接続部23の内部で、素線20aと20bとリード線24が接続されている。リード線24は熱電対素線または補償導線を用い、テフロンやガラス繊維等で被覆されている。補償導線は、熱電対の素線とほぼ同様な熱起電力をもつ金属であるが、素線より耐熱性は小さいが取り扱いのしやすさや価格などの点で熱電対に勝る。接続部23とリード線24の最高使用温度は、リード線の被覆材料と接続部23

の材料によって決定されるが、最大でも500℃程度である。さらに、補償導線 では熱電対と同じ起電力を示す温度範囲で使用する必要がある。そして、リード 線が測定器に取り付けられシース管の先端の測温部の温度が測定される。

[0039]

シース管は、測定雰囲気に対して耐熱性や耐食性のあるセラミック管や金属管 が選ばれる。しかしながら、熱電対の耐熱性や耐食性といった環境耐性を要求す ると、シース管が太くなったりして柔軟性が失われる。

[0040]

そのため、本発明では、耐熱性と耐食性、柔軟性を同時に満たすために以下の構造をとった。

[0041]

本発明に係る第一の温度測定装置では、移動物体の温度を熱電対を用いて測定する温度測定装置であって、前記熱電対の素線とリード線とを接続する接続部及び該リード線の設置点における温度が500℃以下となるように該接続部及び該リード線を設ける、又は、該設置点における温度を500℃以下とする手段を備える構成とした。

[0042]

熱電対のシース管の材料として1500℃以上の融点をもつ高融点材料を実際の結晶炉の1500℃でHFガスに曝して、その耐久性を調べた表1の結果から、特定の材料を選択すれば、前述の構造が有効であることが分かった。また、カーボン板に挟んでカーボンとの反応も検証した。その結果は1日当たりの厚さまたは質量の減少として、表1に示した。

[0043]

【表1】

	 	
材料	融点 結晶成長中雰囲	・ 気 カーボン板間
T a	2996℃ 0.0022mm/日	0.0008mm/日
M o	2610℃ 0.0017mm/日	カーボンと反応

——————————————————————————————————————				
L	1	1	1	
A1 ₂ 0 ₃ (55%)	1	原形とどめず	1	
Al ₂ 0 ₃ (>99%)	2050℃	3%/日	<3%/日	-
P t	1772℃	原形とどめず	原形とどめず	1

[0044]

表1から、TaとA1₂O₃が、フッ化物結晶成長炉内で耐熱性とガスに対する耐食性、さらにカーボンと反応しない条件を満たすことが明らかとなった。従って、シース材料がTaで構成されるシース熱電対、またはA1₂O₃(>99%)を保護管とする熱電対が、フッ化物結晶成長炉内のるつぼやヒーターの温度を測定するのに好適であることが分かった。熱電対の素線は、どの種類でもよく測定する温度によって決定すればよい。例えば1500℃を越える温度の測定では、白金ー白金ロジウム熱電対(いわゆるB熱電対又はR熱電対)やタングステン・レニウム熱電対等が使用できる。

[0045]

熱電対を通したAl₂O₃の保護管をAl₂O₃を主成分とした繊維でできたスリーブで覆う構成とすることによって、連結部で露出した素線が雰囲気ガスに曝され損傷を受けたりカーボンの粉塵が付着して素線が短絡するのを回避できるのでより好ましい。

[0046]

また上記第一の温度測定装置において、熱電対のシース部とリード部の接合部が500℃以下となる位置に設けることが好ましい形態である。ここで、リード線は、熱電対と同じ材質の素線または補償導線である。

[0047]

さらに、接合部及びリード線を500℃以下に保持するために、熱電対先端と接合部の間に500℃以下に冷却された部材の設置が望ましい。もしくは、接合部及びリード線を収納する熱電対収納フランジを500℃以下の冷却部材に取り付けたても構わない。

[0048]

本発明に係る第二の温度測定装置では、内部を真空としたチャンバ中に配置さ

れた移動物体の温度を熱電対を用いて測定する温度測定装置であって、該熱電対 を該チャンバから取り出すためのフランジを該移動物体と共に移動させる手段を 備える構成とした。

[0049]

上記構成によれば、例えば柔軟性のないTaシース材及びAl₂O₃保護管を用いても、るつぼの移動に伴う熱電対のたわみをリード線で吸収することが可能となる。

[0050]

また、内部を真空としたチャンバ内から熱電対を取り出すために用いる熱電対のフィードスルーとしては、絶縁物質からなる円筒の軸方向に貫通穴を設け、前記熱電対の素線又は補償導線を該貫通穴に通し該貫通穴の周囲を絶縁性の接着剤で固め、該円筒と該円筒を設置する前記チャンバのプレートとの間にOリングを設けて該チャンバ内の真空を封じた構成が好適である。

[0051]

例えば、熱電対のフィードスルーを、図12に示すように、絶縁物質でかつ複数の孔が貫通した円筒型のフィードスルー42にリード線を通し、リード線と円筒形フィードスルー42の間を接着剤で真空封じ、リード線のチャンバ側に熱電対のリード線を接続する構成とした場合には、予め円筒形フィードスルーを多めに作製しておくことで、熱電対の種類にかかわらず、熱電対を任意の本数だけ通すことが可能となる。

[0052]

また、チャンバ内がカーボン塵等で汚染されている状態では、円筒形フィードスルーを封じているOリングにカーボン塵が付着し真空が破れやすくなったり、フランジ面でのリード線間の短絡が生じるという問題がある。そのような場合には、前記円筒が取り付けられる前記チャンバのフランジ面を、重力に対して垂直方向もしくは該垂直方向から重力方向に傾けて配置することにより当該問題は回避できる。

[0053]

以下では、本発明に係る結晶作製装置について説明する。

[0054]

(第一の装置例)

図1は、本発明に係る装置の第一の実施形態を示す模式的な断面図であり、炉内の温度が高い第1の領域(高温領域)と温度が低い第2の領域(低温領域)に分けられ、それぞれ独立したヒーターによって温度が制御されている炉に、本発明を適応した場合である。

[0055]

図1において、1aと1bはそれぞれ第1と第2のヒーター、2aと2bは第1と第2のヒーター用電源、3はるつぼ、4はるつぼ内に入れられた原料、5はディスク、6は制御系、7はるつぼ支持棒、8はるつぼ下の断熱材、9は冷却水用の配管、10は冷却水用流路、11は冷却水流入口、12は流量調節バルブ、13は支持棒を通してるつぼを引き下げる昇降機構、21は熱電対、22は熱電対のシース部、23は熱電対の接続部、24は熱電対のリード線、25は熱電対の信号を温度に変換する測定器、26は熱電対収納フランジ、27は熱電対取り出し用のフィードスルー、31は真空チャンバ、32は断熱材、33は排気ポート、34は排気口、35はベースプレート、42は円筒形のフィードスルー、43はフィードスルーフランジ、44はOリングである。

[0056]

31はステンレス等の金属からなる真空チャンバであり、排気ポート33を通して排気口34から真空に引かれチャンバ内の圧力は10⁻⁵Torrから10⁻⁸Torrに保たれる。32は断熱材で真空チャンバ31の内壁に取り付けられ、ヒーター1a、1bで発生した熱が外部に逃さない構造となっている。ヒーター1aと1bはカーボン等からなり、それぞれ2aと2bの電源を通して通電することで発熱する。さらに、発生した熱はヒーター内に置かれたるつぼ3に輻射によって供給される。るつぼ3は結晶の原料4と反応しないカーボン等の物質からなる。るつぼ3内には、結晶の原料4であるCaF₂が入れられている。さらにその下にるつぼ3を支える支持棒7が取り付けられている。支持棒7は昇降機構13に取り付けられ、昇降機構13は制御系6の指示によって駆動され、るつぼ3が上下される。

[0057]

発熱体であるヒーターとは別の温度制御体として、るつぼ支持棒7の内部に冷却水流路10が設けられている。流入口11から流入した冷却水は、制御バルブ12を通して、流路10内に流入し支持棒7の内部を通過しながら支持棒の熱を奪い排出口から排出される。冷却水による冷却能力は、一般には冷却水の温度と流量によって決まるが、本例は流量を流量調節バルブ12を制御系6で制御することで冷却能力が決定されるものとした。従って、るつぼの中心の温度が高すぎる場合は、流量調節バルブ12を開くことによって冷却能力を増加させ、るつぼの中心の温度を下げることが可能である。

[0058]

熱電対21は、シース部22とリード線24、シース部22とリード線24を接続する接続部23から構成されている。シース部22の先端が測温部となっており温度測定が必要な箇所に適宜取り付けられる。特に、本例ではるつぼ3の面内の温度分布を測定するために、動径方向に複数本取り付けた。これは、るつぼ3の底のみならず、ディスク5に穴が開けられ複数本取り付けられ温度分布が測定可能となっている。必要に応じて、るつぼの側面にも熱電対を取り付けても構わない。

[0059]

また、ベースプレート35には冷却水の配管9が取り付けられ、ヒーターに電力が投入されている状態でもベースプレート35の温度は所望の一定温度に保持されるようにした。ベースプレート35の下部が、熱電対収納フランジ26の内部に位置するようにシース部22の長さを決めた。熱電対収納フランジ26は、一定温度に保持されているベースプレート35に取り付けられていると同時に、外部に冷却水用配管9が取り付けられ温度が上昇しない構造とした。このため、シース部に比べガスに対する耐食性や耐熱性が低いリード線24は、腐食性ガスや高温に曝されることがなく、測定に耐えられる構造となっている。その際、熱電対収納フランジ26の大きさは、るつぼ3の下降が終了しても接続部23がフィードスルー27に当たることがないようにした。

[0060]

リード線24はフィードスルー27を通してチャンバ31の外へ取り出される。図1のフィードスルー27は、図12に示すように、リード線24を貫通させた円筒形のフィードスルー42、フィードスルーフランジ43及び〇リング44から構成される。円筒形のフィードスルー42は絶縁物質でできており、リード線24を貫通させるための穴(不図示)が2個開けられており、その穴は絶縁性接着剤で固められ、真空を封じる構造となっている。このため、チャンバ31内部が真空に保たれる他、チャンバ31の内外で温度差が生じても温度測定誤差が生じない構造となっている。そして、チャンバ31の外に取り出されたリード線24は、温度測定器25に接続され、測定された温度信号は制御系6へ送られる

[0061]

本例では、るつぼ支持棒7内の流路10に流す冷却媒体として水を用いたが、 水の沸点は100℃であり、100℃より高い温度を制御したい場合には、冷却 油等を使用してもよい。

[0062]

次に、上記構成からなる装置の動作について説明する。

[0063]

まず、ヒーター1 a、1 bに電力が供給され、るつぼ3が温められ内部の原料4であるCaF2が十分融解するまでその状態が保持される。原料4の熱容量が大きいことと放熱量が小さいことから、CaF2が十分融解し安定するまで、ヒーターのパワーを一定にしてから数時間から数日かかる。この間、るつぼ3の底部に取り付けられた熱電対21によってるつぼ3の底の温度が測定され、測定データが計測器25を通して、温度データが制御系6に送られ、るつぼ3の温度が記録されている。CaF2が十分融解し安定したかどうかは、るつぼ3の温度が変化しなくなったら安定したものとみなすことができる。

[0064]

もし、るつぼ3の中心の温度が最も低い状態、即ちるつぼ3の等温温度曲線が上に凸の状態でない場合は、制御系6がヒーターの電源2aにヒーター1aの電力を増加させるように指令を出すと同時にるつぼ支持棒7の冷却能力を増加させ

るために、流量調整バルブ12に流量を増加させる指令を出す。

[0065]

上に凸の温度分布を保ったまま原料4を固化させるために、るつぼ3に取り付けられた複数の熱電対によって、るつぼ3の底またはディスク5の面内の温度が常時測定されながら、るつぼ3を引き下げるように制御系6から昇降機構13に指令が出される。そのときのるつぼ引き下げ速度は0.1mm/時間から10mm/時間であるが、るつぼ3の中心の方が周囲に比べ冷却しにくいために、引き下げ速度が大きすぎると中心の温度減少が追いつかなくなり等温温度曲線が上に凸の状態を保てなくなる。その場合、るつぼ引き下げ速度を小さくする。るつぼ3が引き下げられると下降した距離だけ熱電対が余るが、図2のように柔軟性があるリード線24が曲げられて、下降した余り分を吸収されることになる。そのため、熱電対21のシース部22に不要な力が加わることが無いので、熱電対22が破損したりるつぼ3の下降を妨げることがない。

[0066]

結晶成長が開始されると、るつぼ3の温度に図15(a)の時刻t₁で見られるような温度変化が現れる。もし、融点に達しても結晶成長が開始されない場合は図10(b)のように、過冷却が生じている可能性があるので、るつぼ引き下げ速度を小さくし、過冷却となる領域を小さくしなければならない。ここで、潜熱等によってるつぼ3の等温温度曲線が上に凸の状態を保てなくなったら、前述のような操作が行われ、常に等温温度曲線が上に凸の状態を保つ。

[0067]

次に、図15(a)の時刻 t₂の状態に入ったら、るつぼ3の底全体で結晶成長が起きているので、等温温度曲線を平らするように冷却水の流量と引き下げ速度を制御する。しかし、この場合でも、るつぼ壁で生じた寄生結晶(stray crystal)がるつぼ3の中心に向かって成長するのを防ぐために、るつぼ3の周辺部分の温度を若干低い状態に保つ。このようにして、時刻 t₄まできたら1段目のるつぼの結晶成長が完了する。

[0068]

更にるつば3を引き下げると2段目のるつばの結晶成長が始まるので、結晶成

長がるつぼ底全面で開始されるまでは上に凸の温度分布を保ち、その後、平坦な 温度分布にするなど1段目と同様な操作を行う。

[0069]

本例では、ディスク型と呼ばれるるつぼに本発明を応用した例で説明したが、 図7のようなディスクが入っていないるつぼや底が円錐形のるつぼに応用できる ことは言うまでもない。

[0070]

(第二の装置例)

図3は、本発明に係る装置の第二の実施形態を示す模式的な断面図であり、熱 電対収納フランジ26を排気ポート33が兼ねる構造とした点が第一の実施形態 と異なる。

[0071]

図3の装置では、排気ポート33の下部に熱電対取り出し用のフィードスルー27が取り付けられ、熱電対のリード線24がチャンバ31の外部へ取り出されている。さらに、排気ポート33の外周に冷却配管9を設けて温度が上がらないようにしている。このため、接続部23やリード線24の温度が上昇せず、るつば3が下降した場合、リード線24がたわむことでるつば3の下降した距離を吸収する。

[0072]

しかし、排気ポート33の温度が低くても、熱電対の接続部23やリード線24が、下部のヒーター1bのるつぼ下の断熱材8からの輻射によって、許容温度を越えることがある。そのため、これらの直接の輻射を避けるために、接続部23の上方のるつぼ支持棒7に遮蔽板28が取り付けられている。この遮蔽板28を設けたことによって、接続部23やリード線24が許容温度を越えることがない。遮蔽板28内部に冷却水を循環させてもよい。

[0073]

図3では、遮蔽板28としてるつぼ支持棒7に取り付けられたものを示したが、 、遮蔽板28は熱電対の接続部23の直上にあるシース部22に取り付けてもよい。 このような遮蔽板28としては、輻射率の小さいものが効果が高くアルミニ ウムやステンレス等からなる金属板や箔が好適である。

[0074]

また、結晶成長中の排気ポート33内はかなりカーボン塵等で汚染されている。そのため、円筒形フィードスルー42を封じているOリング44にカーボン膜が付着し真空が破れやすくなったり、フランジ面でのリード線間の短絡がおきる可能性がある。これを防止するため本例では、前記円筒形フィードスルー42が取り付けられるチャンバ31側のフランジ面を、重力に対して垂直方向もしくは該垂直方向から重力方向に傾けて配置した。

[0075]

(第三の装置例)

図4は、本発明に係る装置の第三の実施形態を示す模式的な断面図であり、る つば支持棒7の内部に熱電対を通す構成とした点が第一の実施形態と異なる。

[0076]

図4の装置では、支持棒7の下部に熱電対取り出し用のフィードスルー27が 取り付けられ、熱電対のリード線24が真空の外へ取り出されている。また、支 持棒7の低温部の位置に、シース部22とリード線24の接続部23かくるよう に熱電対の長さを調節した。このような構成は、るつぼ3を回転させる場合に特 に有効である。

[0077]

(第四の装置例)

図5は、本発明に係る装置の第四の実施形態を示す模式的な断面図であり、るつぼ3に取り付けた熱電対21をチャンバ31から取り出すためのフランジ29が、るつぼ3とともに移動する構成とした点が第一の実施形態と異なる。

[0078]

図5の装置では、フランジ29は、ベースプレート35とフランジ29の間に ベローズ30が介され、さらに、るつぼ支持棒7がフランジ29に固定されてい る。この構成においてるつぼ3を引き下げると、図6に示すように、ベローズ3 0が伸長しるつぼ3の移動量による熱電対21のたわみを吸収することができる [0079]

また、図1では、熱電対21のシース部22がフランジ(図5の29に相当する部分)に固定されているが、図1のように、熱電対21のシース部22と接続部23、リード部24の一部を真空内に入れて、リード部24をチャンバ31の外へ取り出してもよい。

[0080]

以上、全ての実施形態においてフッ化カルシウムの製造装置に利用した場合について述べたが、その他のLiF等のフッ化物の製造装置にも利用できる。

[0081]

また、上述した実施形態ではディスク型の炉(図9)について述べたが、その 他の引き下げ型の炉(図7)にも適応できることは言うまでもない。

[0082]

さらに、るつぼの移動に伴う熱電対のたわみをリード線で吸収するように、熱電対のシース部とリード部の接合部が500℃以下となる位置にくるようにしたことを特徴とした熱電対の構造は、るつぼ以外の移動物体にも広く適応できるものである。例えば、薄膜形成装置や不純物注入装置等の高温で腐食性ガスを使用する処理装置等に使用できる。また、本発明に係る熱電対のフィードスルー構造は、真空装置およびに測定器とチャンバが壁で仕切られた一般に適応できる。

[0083]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、結晶成長方向と垂直な面内の温度分布が上に凸の等温温度線となるように制御できる、結晶作製装置、温度測定装置及び熱電対のフィードスルーが得られる。その結果、過冷却領域が小さくなるように制御できるので、寄生結晶(stray crystal)の発生が防止され、大面積で良質な結晶を安定して作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る結晶作製装置の一例を示す模式的な断面図である。

【図2】

図1の装置において、るつぼが降下した際にリード線が曲げられた状態を示す 模式的な断面図である。

【図3】

本発明に係る結晶作製装置の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図4】

本発明に係る結晶作製装置の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図5】

本発明に係る結晶作製装置の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図6】

図5の装置において、るつぼが降下した際にベローズが伸長しるつぼの移動量 による熱電対のたわみを吸収している状態を示す模式的な断面図である。

【図7】

従来の結晶作製装置の一例を示す模式的な断面図である。

【図8】

従来の結晶作製装置を構成する炉内の温度分布を示すグラフである。

【図9】

従来の結晶作製装置の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図10】

液相と固相の温度分布を示すグラフである。

【図11】

るつば内における寄生結晶の成長を示す模式的な断面図である。

【図12】

本発明に係る熱電対のフィードスルーの一例を示す模式的な断面図である。

【図13】

従来の熱電対のフィードスルーの一例を示す模式的な断面図である。

【図14】

従来の熱電対のフィードスルーの他の一例を示す模式的な断面図である。

【図15】

るつぼの温度変化を示すグラフである。

【図16】

一般的な熱電対の構造を示す模式的な断面図である。

【図17】

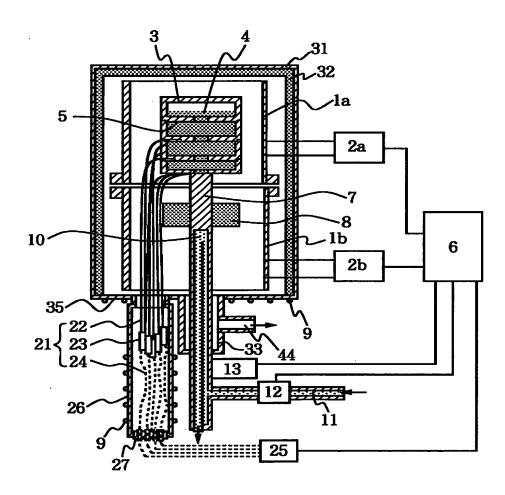
シース熱電対の構造を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

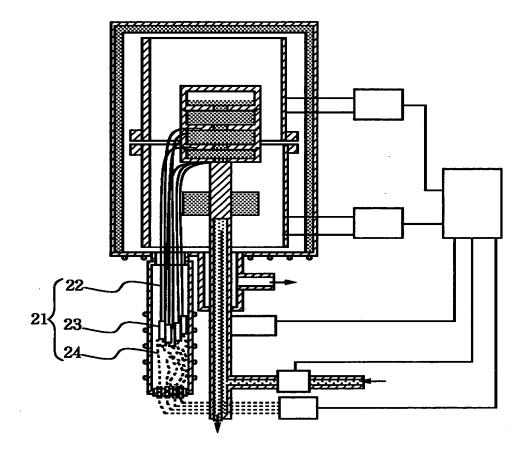
- 1a、1b ヒーター、
- 2 a、2 b 電源、
- 3 るつぼ、
- 4 原料、
- 5 ディスク、
- 6 制御系、
- 7 支持棒、
- 8 るつぼ下の断熱材、
- 9 冷却水用の配管、
- 10 冷却水用流路、
- 11 冷却水流入口、
- 12 流量調節バルブ、
- 13 支持棒を通してるつぼを引き下げる昇降機構、
- 20a、20b 熱電対素線、
- 21 熱電対、
- 22 熱電池のシース部、
- 23 熱電対の接続部、
- 24 熱電対のリード線、
- 25 熱電対の信号を温度に変換する測定器、
- 26 熱電対収納フランジ、
- 27 熱電対取り出し用のフィードスルー、
- 28 反射板、
- 29 熱電対取り出し用のフランジ、
- 30 ベローズ、

- 31 真空チャンバ、
- 3 2 断熱材、
- 33 排気ポート、
- 3 4 排気口、
- 35 ベースプレート、
- 42 円筒形フィードスルー、
- 43 フィードスルー用フランジ、
- 44 0リング、
- 45 絶縁物質、
- 46 金属管、
- 47 半田、
- 48 金属フレーム。

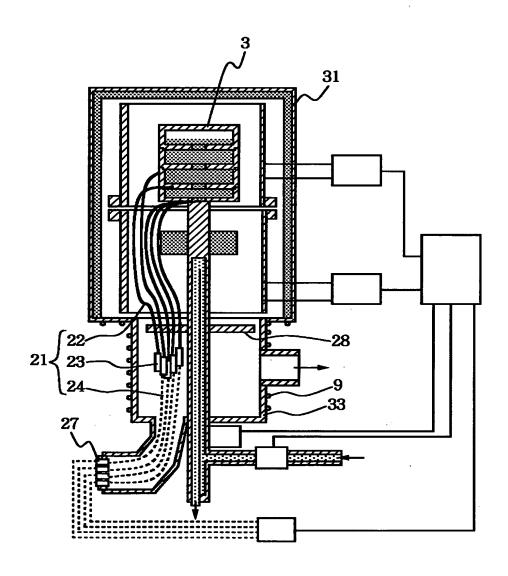
【書類名】 図面 【図1】



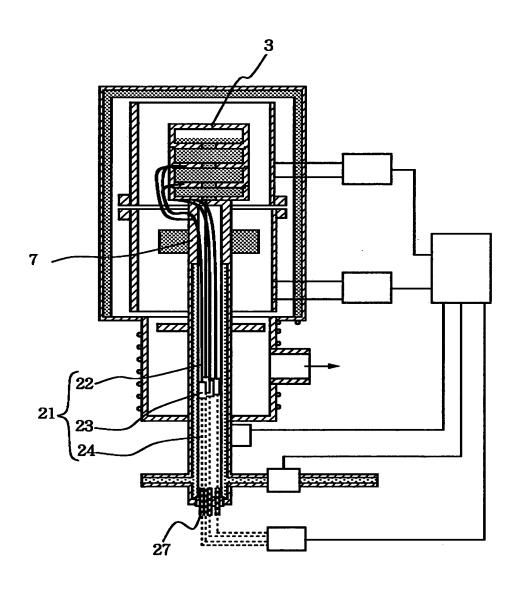
【図2】



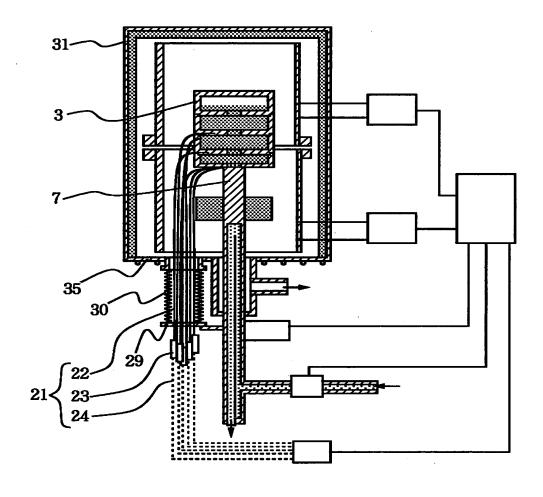
【図3】



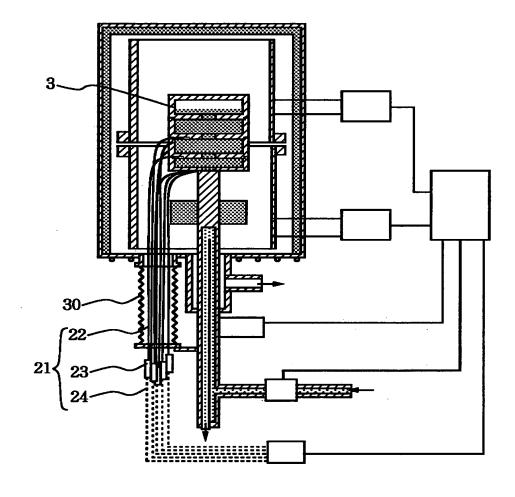
【図4】



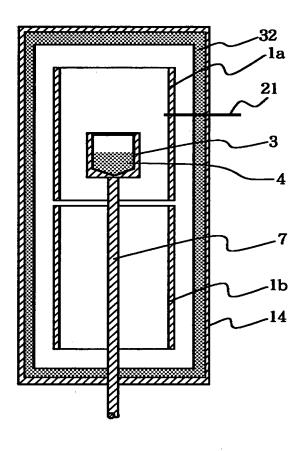
【図5】



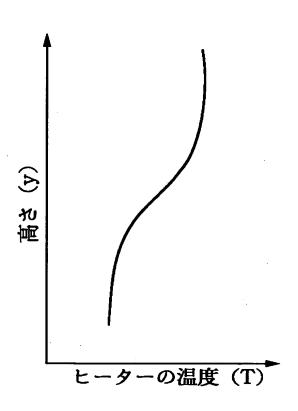
【図6】



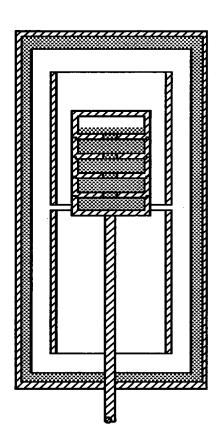
【図7】



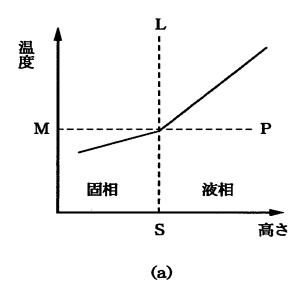
【図8】

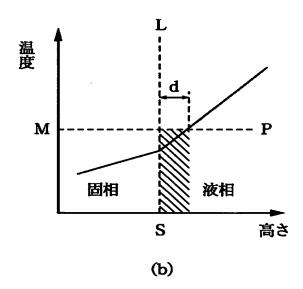


【図9】

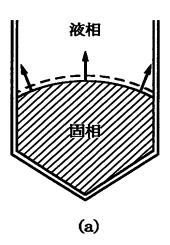


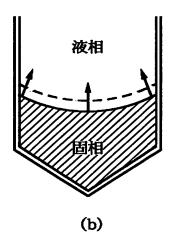
【図10】



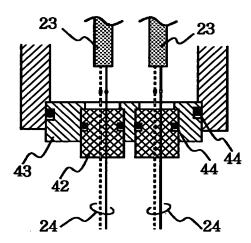




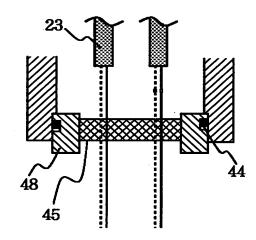




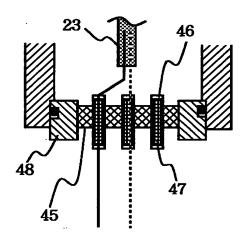
【図12】



【図13】

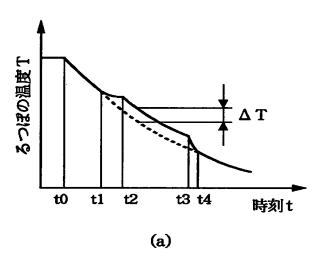


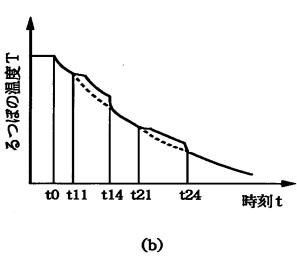
【図14】



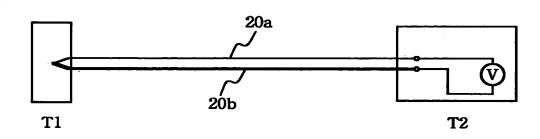


【図15】

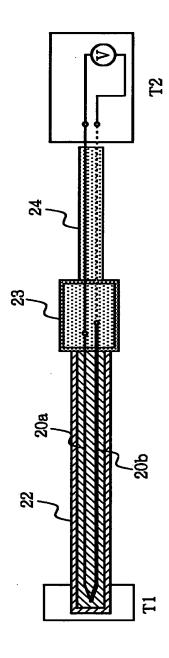


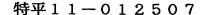


【図16】









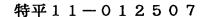
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、結晶成長方向と垂直な面内の温度分布が上に凸の等温温度線となるように制御できる、結晶作製装置、温度測定装置及び熱電対のフィードスルーを提供する。

【解決手段】 本発明に係る結晶作製装置は、るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置において、前記結晶の成長方向に対して垂直な方向の温度を複数箇所測定する測定手段と、前記測定手段による温度の測定結果を基に、るつぼの中心にいくにつれて温度が低くなるように、前記結晶炉を制御する手段と、を具備したことを特徴とする。

【選択図】 図1



出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社